

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013025899

WPI Acc No: 2000-197750/200018

XRAM Acc No: C00-061429

**Super fine carbon tube manufacturing method involves depositing  
hydrocarbon decomposed catalyst consisting molybdenum metal on super fine  
carbon tube**

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN ); IGASAKI F  
(IGAS-I); KURIKI Y (KURI-I); OSHIMA S (OSHI-I); UCHIDA K (UCHI-I); YUMURA  
M (YUMU-I); KOGYO GIJUTSUINCHO (AGEN ); OSHIMA T (ASHI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 3007983    | B1   | 20000214 | JP 98267317 | A    | 19980905 | 200018 B |
| JP 2000086217 | A    | 20000328 | JP 98267317 | A    | 19980905 | 200026   |

Priority Applications (No Type Date): JP 98267317 A 19980905

Patent Details:

| Patent No     | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|---------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 3007983    | B1   |     | 4  | C01B-031/02 |              |
| JP 2000086217 | A    |     | 5  | C01B-031/02 |              |

Abstract (Basic): JP 3007983 B

NOVELTY - A hydrocarbon oil in a catalyst consisting of molybdenum metal is decomposed at a temperature of 800-1200 deg. C. The hydrocarbon decomposed catalyst is deposited on a super fine carbon tube, and using on a super fine carbon tube, and using an elimination process, the deposited catalyst is ejected.

USE - For manufacturing super fine carbon tube.

ADVANTAGE - The manufacturing of super fine carbon tube by depositing the hydrocarbon decomposed catalyst on a super fine carbon tube, ensures manufacturing of good quality carbon tube.

Dwg.0/0

Title Terms: SUPER; FINE; CARBON; TUBE; MANUFACTURE; METHOD; DEPOSIT;  
HYDROCARBON; DECOMPOSE; CATALYST; CONSIST; MOLYBDENUM; METAL; SUPER; FINE  
; CARBON; TUBE

Derwent Class: E36; L02

International Patent Class (Main): C01B-031/02

International Patent Class (Additional): B01J-023/28

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-N03; L02-H04

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A542 C810 M411 M730 M903 Q421

\*02\* C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N209 N212 N224 N515 Q453 R01669-K  
R01669-P

Derwent Registry Numbers: 1669-P; 1669-U

Specific Compound Numbers: R01669-K; R01669-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86217

(P2000-86217A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマコード* (参考)       |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 1 B 31/02             | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 F 4 G 0 4 6 |
| B 0 1 J 23/28             |       | B 0 1 J 23/28 | M 4 G 0 6 9       |

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-267317

(22) 出願日 平成10年9月5日 (1998.9.5)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(71) 出願人 597045538

大嶋 哲

千葉県我孫子市並木5-2-17

(71) 出願人 597045549

湯村 守雄

茨城県つくば市竹園3-411-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微細カーボンチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気相成長法による超微細カーボンチューブの製造方法において、新規触媒を開発し、超微細カーボンチューブの高収率化を図ること。

【解決手段】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を高温で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を高温で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【請求項2】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含む反応器内において、炭化水素を高温で分解して該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させる炭化水素分解工程と、該反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【請求項3】 モリブデン金属又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含有する炭化水素油を高温に保持された反応器内に噴出させ、該炭化水素を分解させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブ等と呼ばれている超微細カーボンチューブの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】超微細カーボンチューブは黒鉛等のアーク放電により生成する陰極堆積物中に存在することが知られており、回転陰極法などアーク放電による製造方法が開発されている。また、鉄、コバルト及びニッケルを触媒とする気相成長法によるカーボンナノチューブの製造方法も開発されている。しかしながら、アーク法は温度のコントロールが困難であるため不純物のグラファイト等からなる超微粒子を多量に含む。しかも、その製造能力は陰極のグラファイトの単位断面積当たりの消費電力と相関されるため、大型化が困難であり、単位時間当たりの生産量は少ない。一方、気相成長法での生産量は、反応容器の大きさと触媒量及び原料の供給量で決まるため、超微細カーボンチューブの大量製造方法として優れている。気相成長法による製造方法の重要な因子は触媒であり、より有効な触媒の開発を目指して多くの研究が行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来の気相成長法による超微細カーボンチューブの製造方法において、(1)新規触媒を開発し、超微細カーボンチューブの高収率化を図ること、(2)連続操業の実施を可能にし、大量生産を可能にする方法を開発すること、をその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化

水素を高温で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。また、本発明によれば、モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含む反応器内において、炭化水素を高温で分解して該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させる炭化水素分解工程と、該反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、モリブデン金属又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含有する炭化水素油を高温に保持された反応器内に噴出させ、該炭化水素を分解させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる触媒は、金属モリブデンからなるか又は金属モリブデン含有物からなるものである。従来、炭化水素の分解により超微細カーボンチューブ（以下、単にチューブとも言う）を製造する際の触媒としては、金属ニッケルや金属コバルトが知られているが、これらの触媒は触媒活性の点や得られるチューブの品質の点等において未だ不満足のものであった。本発明者らの研究によれば、意外なことには、金属モリブデンを触媒として用いるときには、それらの問題点は一挙に解決し得ることが知見された。

【0006】モリブデン(Mo)含有物には、Mo含有無機物とMo含有有機物が包含される。Mo含有無機物には、Moを無機物に担持させたものや無機Mo化合物等が包含されるが、Moを無機物に担持させたものの使用が好ましい。Moを担持させる場合の担体となる無機物は、耐熱性を有する多孔質物質であればよく、触媒担体として汎用されている各種の無機物を使用することができる。このような担体無機物としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ/アルミナ等の各種の金属酸化物の他、ゼオライト、セピオライト、各種粘土鉱物等が挙げられる。

【0007】無機物に金属モリブデンを担持させる方法としては、通常含浸法を採用することができる。この方法によると、まず、モリブデン化合物を溶媒（水、有機溶剤等）に溶解し、モリブデン含有溶液を作る。この場合、モリブデン化合物は水や有機溶剤に可溶性のものであればよく、例えば、塩化モリブデン、硝酸モリブデン、酢酸モリブデン等が用いられる。溶液中のモリブデン濃度は、特に制約されないが、その上限値はモリブデン化合物の飽和溶解度である。次に、このモリブデン含有溶液中に担体無機物を浸漬した後、乾燥し、焼成する。この場合、その焼成は、水素雰囲気下で行う。これによって、担体無機物に金属モリブデンが担持された触媒が得られる。この触媒において、その金属モリブデンの含有量は、全触媒中、1重量%以上、好ましくは5重

量%以上であり、その上限値は、特に制約されないが、通常、30重量%程度である。

【0008】本発明の触媒は、モリブデン以外にも他の金属、例えば、ニッケルやコバルトを含有することができる。本発明の触媒は、脱硫触媒として販売されている各種のモリブデン含有触媒を、水素処理し、担体上の触媒金属酸化物を金属状態に還元することによっても得ることができる。

【0009】本発明で用いる金属モリブデンからなるか又は金属モリブデン含有無機物からなる触媒の形状は、特に制約されず、各種の形状であることができる。このような触媒形状としては、粉体状、ペレット状、球状、板体状等の形状を挙げることができる。

【0010】本発明で用いるM<sub>o</sub>含有有機物には、M<sub>o</sub>を含むキレートや有機酸塩等が包含される。M<sub>o</sub>を含むキレートとしては、M<sub>o</sub>アセチルアセトナート等が挙げられ、M<sub>o</sub>有機酸としては、カルボン酸のM<sub>o</sub>塩等が挙げられる。

【0011】本発明により超微細カーボンチューブを製造するには、前記触媒上で炭化水素を高温で熱分解する。この場合の原料炭化水素としては、常温で、固体、液体又は気体状の各種の炭化水素が用いられ、その分解温度で気体状のものであればよい。このようなものとしては、アセチレン、メタン、エタン、ベンゼン、ナフタレンの他、それらの混合物（ナフサ、軽油等）が挙げられる。分解温度は400～1500℃、好ましくは800～1200℃である。前記した炭化水素の熱分解により、触媒上には所望の超微細カーボンチューブ（カーボンナノチューブ）が堆積する。

【0012】本発明の方法は、超微細カーボンチューブを生産性良く製造するために、触媒を含む反応器内において、炭化水素を高温で分解して触媒上に超微細カーボンチューブを堆積する炭化水素分解工程と、反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなる一連の工程で実施するのが好ましい。本発明をこのような工程で実施するときには、超微細カーボンチューブの連続的生産が可能となる。このような方法の実施に適した触媒床としては、移動床や流動床、固定床等が挙げられる。移動床の場合には、触媒は、反応を継続させながら反応器から抜出することができる。流動床や固定床の場合には、反応をいったん停止した後、反応器から抜出することができる。これらの触媒床に用いられる触媒の寸法は、その最も大きい長さ（長軸の長さ）で、1～20mmである。

【0013】本発明を実施する場合の他の好ましい態様は、触媒を含む炭化水素油を、高温に加熱した反応器内に噴出して、その炭化水素を触媒上で分解する方法である。この方法によれば、チューブの堆積した触媒が反応器の底部や壁部に付着する。反応終了後、この触媒を反応器内から掻き出すことにより回収することができる。

この方法において用いる触媒は、炭化水素油に溶解又は分散し得るものであればどのようなものでもよい。このようなものとしては、平均粒径が5～50nmの金属M<sub>o</sub>粒子や、平均粒径が5～100μmのM<sub>o</sub>含有無機物、油性M<sub>o</sub>キレート化合物等が挙げられる。

【0014】触媒からそれに堆積した超微細カーボンチューブの分離は、化学的方法、物理的方法あるいはそれらの結合法により行うことができる。このような方法としては、金属モリブデンは硝酸等の酸に溶解するのに対し、超微細カーボンチューブは酸に非溶解性であることを利用して、触媒として金属モリブデンを用い、超微細カーボンチューブの堆積した触媒を酸と接触させてその金属モリブデンのみを溶出する方法を示すことができる。また、他の方法として、触媒に振動等の外力を加えて触媒上に堆積する超微細カーボンチューブを剥離させる方法や、この方法において、触媒からの超微細カーボンチューブの剥離を容易するために、あらかじめ、触媒に加熱と冷却のヒートサイクルを付加したり、触媒を硝酸等の酸と接触させた後、外力を付加する方法等を挙げることができる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0016】実施例1

反応容器としては、石英管（内径24mm、長さ100mm）を用い、その両端には水冷ジャケットを接続し、また、その前端にはガス導入管及びその後端にはガス排出管を接続した。この反応容器内に、触媒としてアルミナに担持したモリブデン触媒100mgをアルミナ製の皿に乗せてセットした。この触媒のM<sub>o</sub>含有量はM<sub>o</sub>O<sub>3</sub>で15.2重量%である。また、その触媒粒径は約1.6mmである。次に、この反応管を電気炉で400℃に加熱するとともに、この反応管にM<sub>o</sub>O<sub>3</sub>を還元するための水素濃度10%の水素／窒素の混合ガスを流量調整器で10cc/分の流速にセットして約3時間流した後、アセチレン濃度10%のアセチレン／窒素の混合ガスを三方弁で流路を切り替えて10cc/分の流速で流通させた。アセチレン／窒素の混合ガスの流通開始後に反応管の温度を10℃/分の速度で1000℃まで上昇させた。この間の排出ガスの質量分析を連続的にを行い、反応の進行状況をモニタリングした。10%の水素ガスを流して触媒を還元後、アセチレン濃度10%のアセチレン／窒素の混合ガスに切り替え、水素濃度は低下し（ほぼ0と見なせる）、アセチレン濃度が急激に増加してくる。400℃でもわずかに水素濃度は増加しているためアセチレンは分解していると推定される。10℃/分の速度で1000℃まで昇温を開始すると、温度上昇に伴って急激に水素濃度が増加し、後半ではこれに伴ってアセチレンの濃度の低下も見られた。1000℃に到達した時点ではアセチレンの分解は極めて著し

く、目視でもススの激しい発生が見られたので、反応を中止し、反応管を冷却して触媒を取り出した。触媒上の堆積物を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、高品質のカーボンナノチューブが確認された。

#### 【0017】実施例2

実施例1に示した反応容器を縦にして、その反応容器内に、モリブデン含有有機物であるモリブデンアセチルアセトネート1gをベンゼン1Lに溶かした溶液を予め1000℃に設定されたその反応器に1cc/分の送入速度で供給した。約10分後に排気管からススが流出し始

めたので反応を中止し、反応管を冷却した。反応器を開放してみると反応器壁に多量のスス状の生成物が蓄積していた。回収した生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、高品質のカーボンナノチューブが確認された。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明によれば、高品質の超微細カーボンチューブを収率よく製造することができ、その産業的意義は多大である。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年8月2日 (1999. 8. 2)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を800～1200℃で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【請求項2】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含む反応器内において、炭化水素を800～1200℃で分解して該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させる炭化水素分解工程と、該反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【請求項3】 モリブデン金属又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含有する炭化水素油を800～1200℃に保持された反応器内に噴出させ、該炭化水素を分解させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成する

に至った。即ち、本発明によれば、モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を800～1200℃で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。また、本発明によれば、モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含む反応器内において、炭化水素を800～1200℃で分解して該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させる炭化水素分解工程と、該反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、モリブデン金属又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含有する炭化水素油を800～1200℃に保持された反応器内に噴出させ、該炭化水素を分解させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明により超微細カーボンチューブを製造するには、前記触媒上で炭化水素を高温で熱分解する。この場合の原料炭化水素としては、常温で、固体、液体又は気体状の各種の炭化水素が用いられ、その分解温度で気体状のものであればよい。このようなものとしては、アセチレン、メタン、エタン、ベンゼン、ナフタレンの他、それらの混合物 (ナフサ、軽油等) が挙げられる。分解温度は800～1200℃である。前記した炭化水素の熱分解により、触媒上には所望の超微細カーボンチューブ (カーボンナノチューブ) が堆積する。

フロントページの続き

(71)出願人 598129118  
内田 邦夫  
茨城県つくば市吾妻2-805-1207  
(71)出願人 597045561  
伊ヶ崎 文和  
茨城県つくば市松代5-629-2  
(71)出願人 597045550  
栗木 安則  
茨城県つくば市並木2-142-102  
(74)上記5名の代理人 100074505  
弁理士 池浦 敏明  
(72)発明者 大嶋 哲  
千葉県我孫子市並木5-2-17

(72)発明者 湯村 守雄  
茨城県つくば市竹園3-411-4  
(72)発明者 内田 邦夫  
茨城県つくば市吾妻2-805-1207  
(72)発明者 伊ヶ崎 文和  
茨城県つくば市松代5-629-2  
(72)発明者 栗木 安則  
茨城県つくば市並木2-142-102  
Fターム(参考) 4G046 CA02 CC08  
4G069 AA03 AA08 AA15 BA01B  
BA27A BA27B BC59A BC59B  
CA10 DA06 EA01Y EB18Y  
FA02 FA06 FB44